

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP3072558
Publication date: 1991-03-27
Inventor(s): MOTAI MASAOKI; others: 04
Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Requested Patent: ☐ JP3072558
Application Number: JP19890240172 19890918
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L65/00; C08L15/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L51/04; C08L53/02; C08L67/02; C08L77/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition having excellent impact resistance and ductility by mixing a polymer obtained by hydrogenating a ring-opening polymer of a monomer comprising a norbornene derivative with a rubbery polymer.

CONSTITUTION: The title composition comprises 10-99wt.% component (i) and 90-1wt.% component (ii). Component (i) is a hydrogenated polymer obtained by hydrogenating a ring-opening polymer which is produced by subjecting a monomer comprising at least one norbornene derivative of formula I, alone or together with a monomer copolymerizable therewith, to ring-opening polymerization. In formula I, A and B are each H or a 1-10C hydrocarbon group; X and Y are each H, a 1-10C hydrocarbon group, a halogen-substituted 1-10C hydrocarbon group, or a group of formula II-V (wherein R<1> is a 1-20C hydrocarbon group; and (n) is 0-10).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2940014号

(45) 発行日 平成11年(1999) 8月25日

(24) 登録日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 L 65/00

C 0 8 L 65/00

// (C 0 8 L 65/00

21:00)

(C 0 8 L 65/00

9:06

請求項の数 5 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平1-240172

(22) 出願日 平成1年(1989) 9月18日

(65) 公開番号 特開平3-72558

(43) 公開日 平成3年(1991) 3月27日

審査請求日 平成7年(1995) 9月21日

(31) 優先権主張番号 特願平1-113639

(32) 優先日 平1(1989) 5月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 馬渡 政明

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本

合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 木村 慎一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本

合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 飯尾 章

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本

合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

審査官 寺坂 真貴子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

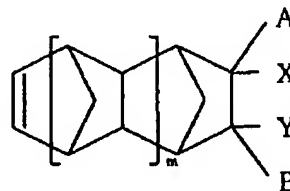
【請求項1】 下記(A)成分10~99重量%と、下記

(B)成分90~1重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(A)成分: 下記一般式(I)で表わされる少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性単量体を開環重合させて得られる開環重合体を更に水素添加して得られる水素添加重合体。

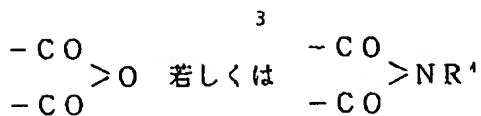
一般式(I)

2



〔式中AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、

10 XおよびYは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数1~10の炭化水素基、 $-(CH_2)_n-COOR^1$ 、 $-(CH_2)_n-OCOR^1$ 、 $-(CH_2)_n-OR^1$ 、 $-(CH_2)_n-CN$ 、 $-(CH_2)_n-CONR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-COOZ$ 、 $-(CH_2)_n-OCOZ$ 、 $-(CH_2)_n-OZ$ 、 $-(CH_2)_n-W$ またはXとYから構成された



を示し、

XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基（ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は炭素数1～20の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された炭化水素基、WはSiR⁵₃、D₃。（R⁵は炭素数1～10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、-OCOR⁶または-OR⁶（R⁶は炭素数1～10の炭化水素基を示す。）、pは0～3の整数を示す。）、nは0～10の整数を示す。）であり、mは0または1である。）。

(B) 成分：ゴム質重合体。

【請求項2】請求項1に記載の(A)成分5～95重量%と、下記(C)成分95～5重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(C) 成分：ゴム強化熱可塑性樹脂。

【請求項3】請求項1に記載の(A)成分10～98重量%と、下記(D-1)成分および/または(D-2)成分2～90重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(D-1) 成分：分子中にブロックa（芳香族ビニル化合物の割合が90重量%以上であるブロック）と、ブロックb（1,2-ビニル結合含有量が30～70重量%であるポリブタジエンブロック）と、ブロックc（1,2-ビニル結合含有量が30重量%未満のポリブタジエンブロック）とをそれぞれ1個以上有し、ブロックaの割合が10～50重量%、ブロックbの割合が30～80重量%およびブロックcの割合が5～30重量%であるブロック共重合体

(i)、または当該ブロック共重合体(i)よりなる重合体単位と、前記ブロックa、ブロックbおよびブロックcから選ばれた少なくとも1つよりなる重合体単位とがカップリング剤残基を介して結合してなるブロック共重合体(ii)について、そのオレフィン性不飽和結合の少なくとも80%以上を水素化してなる、数平均分子量が40,000～700,000、当該(A)成分の屈折率との差が0.02以下である水素化ブロック共重合体。

(D-2) 成分：ブロックd（芳香族ビニル化合物重合体ブロック）と、ブロックe（芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロック）とよりなるd-e型のブロック共重合体であって、芳香族ビニル化合物/共役ジエン化合物の割合が重量で5～40/95～60、ブロックdの芳香族ビニル化合物の量が全単量体の25重量%以下、ブロックeの共役ジエン化合物部分のビニル結合含有量が15～60重量%であり、共役ジエン化合物のオレフィン性不飽和結合の少なくとも90%以上を水素化してなる、数平均分子量50,000～300,000、当該(A)成分の屈折率との差が0.027以下である水素化ブロック共重合体。

【請求項4】請求項1に記載の(A)成分10～93重量%

と、下記(E)成分2～40重量%と、下記(F)成分5～88重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(E) 成分：芳香族ビニル化合物50重量%以下と、共役ジエン化合物50重量%以上とからなる重合体の水素添加物である水素添加ジエン系重合体。

(F) 成分：ポリオレフィン。

【請求項5】請求項1に記載の(A)成分10～93重量%と、下記(G)成分2～40重量%と、下記(H)成分5～88重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(G) 成分：請求項4に記載の(E)成分である水素添加ジエン系重合体100重量部に0.01～10重量部のα、β-不飽和カルボン酸および/またはその誘導体をグラフト反応させて得られる変性水素添加ジエン系重合体。

(H) 成分：ポリオレフィン、ポリアミドおよびポリエステルから選ばれた少なくとも1種の重合体。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、優れた耐衝撃性および延性を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

ノルボルネン誘導体の開環重合体または開環共重合体は、良好な光学的性質、低吸湿性および優れた耐熱性を有することから、各分野での応用が期待されているものである。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この開環重合体（開環共重合体を含む。以下において同じ。）は、体衝撃性が低く、また延性に乏しいという欠点を有している。そしてこれらの欠点を改良する目的でゴム質重合体を混合することが、例えば特開昭57-3701号公報によって知られているが、必ずしも十分な効果を得ることができず、むしろそれらの特性が低下する場合もある。

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の問題について鋭意研究を重ねた結果、特定の極性置換基を有するノルボルネン誘導体よりなる単量体の開環重合体を更に水素添加して得られる水素添加重合体によれば、これに特定の重合体を配合することにより、優れた耐衝撃性および延性が確実に発現されること、並びに特に選ばれた重合体またはその組合せを配合することにより、更に高い透明性または耐薬品性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、これによって完成されたものである。

【本発明組成物の特徴】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、次の組成物I～組成物Vとして提供される。

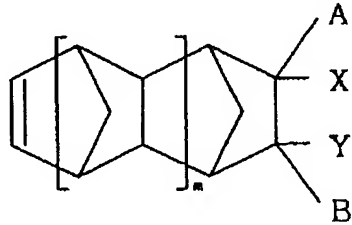
組成物I:

下記(A)成分10～99重量%と、下記(B)成分90～1重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成

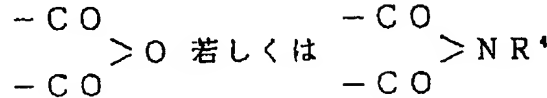
物。

(A) 成分：下記一般式(1)で表わされる少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性単量体を開環重合させて得られる開環重合体を更に水素添加して得られる水素添加重合体。

一般式(1)



10



*

を示し、XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基(ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は炭素数1~20の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された炭化水素基、WはSiR⁵₃O₂、(R⁵は炭素数1~10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、-OCOR⁶または-OR⁶(R⁶は炭素数1~10の炭化水素基を示す。)、pは0~3の整数を示す。)、nは0~10の整数を示す。)であり、mは0または1である。]

(B) 成分：ゴム質重合体。

組成物II:

組成物Iと同様の(A)成分5~95重量%と、下記(C)成分95~5重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(C) 成分：ゴム強化熱可塑性樹脂。

組成物III:

組成物Iと同様の(A)成分10~98重量%と、下記(D-1)成分および/または(D-2)成分2~90重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(D-1) 成分：分子中にブロックa(芳香族ビニル化合物の割合が90重量%以上であるブロック)と、ブロックb(1,2-ビニル結合含有量が30~70重量%であるポリブタジエンブロック)と、ブロックc(1,2-ビニル結合含有量が30重量%未満のポリブタジエンブロック)とをそれぞれ1個以上有し、ブロックaの割合が10~50重量%、ブロックbの割合が30~80重量%およびブロックcの割合が5~30重量%であるブロック共重合体

(i)、または当該ブロック共重合体(i)よりなる重合体単位と、前記ブロックa、ブロックbおよびブロックcから選ばれた少なくとも1つよりなる重合体単位とがカップリング剤残基を介して結合してなるブロック共重合体(ii)について、そのオレフィン性不飽和結合の

* [式中AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、

XおよびYは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数1~10の炭化水素基、(-CH₂)_nCOOR¹、(-CH₂)_nOCOR¹、(-CH₂)_nOR¹、(-CH₂)_nCN、(-CH₂)_nCONR²R³、(-CH₂)_nCOOZ、(-CH₂)_nOCOZ、(-CH₂)_nOZ、(-CH₂)_nWまたはXとYから構成された

少なくとも80%以上を水素化してなる、数平均分子量が40,000~700,000、当該(A)成分の屈折率との差が0.02以下である水素化ブロック共重合体。

(D-2) 成分：ブロックd(芳香族ビニル化合物重合体ブロック)と、ブロックe(芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体ブロック)とよりなるd-e型のブロック共重合体であって、芳香族ビニル化合物/共役ジエン化合物の割合が重量で5~40/95~60、ブロックdの芳香族ビニル化合物の量が全単量体の25重量%以下、ブロックeの共役ジエン化合物部分のビニル結合含有量が15~60重量%であり、共役ジエン化合物のオレフィン性不飽和結合の少なくとも90%以上を水素化してなる、数平均分子量50,000~300,000、当該(A)成分の屈折率との差が0.027以下である水素化ブロック共重合体。

組成物IV:

組成物Iと同様の(A)成分10~93重量%と、下記(E)成分2~40重量%と、下記(F)成分5~88重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(E) 成分：芳香族ビニル化合物50重量%以下と、共役ジエン化合物50重量%以上とからなる重合体の水素添加物である水素添加ジエン系重合体。

(F) 成分：ポリオレフィン。

組成物V:

組成物Iと同様の(A)成分10~93重量%と、下記(G)成分2~40重量%と、下記(H)成分5~88重量%とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(G) 成分：組成物IVに係る(E)成分である水素添加ジエン系重合体100重量部に0.01~10重量部のα、β-不飽和カルボン酸および/またはその誘導体をグラフト反応させて得られる変性水素添加ジエン系重合体。

(H) 成分：ポリオレフィン、ポリアミドおよびポリエステルから選ばれた少なくとも1種の重合体。

以下、本発明について具体的に説明する。

〔発明の概要〕

本発明は、上記(A)成分を必須成分とし、この(A)成分に、上記(B)成分を特定の割合で配合して優れた耐衝撃性および延性を有する熱可塑性樹脂組成物(組成物I)を、または上記(C)成分を特定の割合で配合して優れた耐衝撃性および延性を有する熱可塑性樹脂組成物(組成物II)を提供し、また、

上記(A)成分に、上記(B)成分のうちから選ばれた(D-1)成分および/または(D-2)成分を特定の割合で配合して更に高い透明性を有する熱可塑性樹脂組成物(組成物III)を提供し、更に、

上記(A)成分に、上記(B)成分の中の(E)成分を(F)成分と共に特定の割合で配合して更に耐薬品性が優れた熱可塑性樹脂組成物(組成物IV)を、または上記(B)成分の中の(G)成分を(H)成分と共に特定の割合で配合して更に耐薬品性が優れた熱可塑性樹脂組成物(組成物V)を提供する。

〔各組成成分〕

次に、本発明において用いられる成分の各々について具体的に説明する。

(A) 成分

この(A)成分は、上記の一般式(I)で表わされるノルボルネン誘導体よりなる単量体(以下「特定単量体」という)を単独で開環重合させることにより、または特定単量体をこれと共重合可能な共重合性単量体と共に開環共重合させることによって得られる開環重合体を、更に水素添加して得られる水素添加重合体であり、以下において「水素添加重合体(A)」ともいう。

この水素添加重合体(A)の分子量は、ポリスチレン換算による重量平均分子量で20,000から700,000、特に30,000から500,000であることが好ましい。

特定単量体のうち、上記一般式(I)における極性置換基XまたはYが式 $(-CH_3)$ 、 $(-COOR^1)$ で表わされるカルボン酸エステル基である特定単量体は、得られる重合体が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。

特にこのカルボン酸エステル基よりなる極性置換基は、特定単量体の1分子当たりに1個含有されることが、得られる重合体の吸湿性が低くなる点で好ましい。

また、式 $(-CH_2)_n$ 、 $(-COOR^1)$ で示されるカルボン酸エステル基のうち、nの値が小さいほど、得られる重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましく、更にnが0である特定単量体は、その合成が容易である点で、また、得られる重合体に良好な特性が得られる点で好ましい。

上記の式において、R¹は炭素数1~20の炭化水素基であるが、炭素数が多くなるほど得られる重合体の吸湿性

が小さくなるので好ましい。しかし、得られる重合体のガラス転移温度とのバランスの点から、炭素数が1~4の鎖状炭化水素基、または炭素数が5以上の(多)環状炭化水素基であることが好ましい。

更に、カルボン酸エステル基が結合した炭素原子に、同時に炭素数1~10の炭化水素基が置換基として結合されている特定単量体は、得られる重合体のガラス転移温度を低下させずに吸湿性を低下させるので好ましい。そして、特にこの置換基がメチル基である特定単量体は、その合成が容易な点で好ましい。

本発明における水素添加重合体(A)に係る開環重合体は、特定単量体を単独で開環重合させたものであってもよいが、当該特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させたものであってもよい。このように共重合性単量体が使用される場合において、開環重合体における特定単量体の割合は5モル%以上、好ましくは20モル%以上とされる。使用される共重合性単量体としては、メタセシス重合触媒によって開環重合し得る単量体および重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を有する一部重合された低重合度体を挙げることができる。

また、特定単量体として、上記一般式(I)においてmが1であるテトラシクロドデセン誘導体は、ガラス転移点の高い重合体得られる点でmが0のものより好ましく、またmが1である特定単量体を用いる場合には、環状オレフィン化合物と開環共重合させて開環重合体を得ることも可能である。

斯かる環状オレフィン化合物の具体例としては、シクロペンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエンなどのシクロオレフィン類；ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-8-デセン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-3-デセン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,6}]-9-ウンデセン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,6}]-4-ウンデセン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{3,11}]-4-ベンタデセン、ペンタシクロ[6.6.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{3,11}]-4-ヘキサデセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{3,11}]-11-ベンタデセン、ジシクロペンタジエン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{3,11}]-ペンタデカ-4,11-ジエン、上記一般式(I)においてmが0の化合物などのポリシクロアルケン類を挙げることができる。

上記のポリシクロアルケンは、開環重合体の吸湿性を低下させ、かつ開環重合体のガラス転移温度をコントロールするのに有用である。例えば、テトラシクロデセンの単独またはビシクロヘプテンとの共重合体が、ガラス転移温度が高過ぎて成形時に好ましくないシルバーストリークや分子量低下を起こす場合には、シクロオレフィンと共重合させることにより、ガラス転移温度を、実際に成形を容易になし得る温度にまで低下させることがで

きる。また、得られる開環重合体のガラス転移温度が低くて100°C以下の場合には、ポリシクロアルケンを共重合させることによって、開環重合体のガラス転移温度を上げることが可能であり、しかも吸湿性を低くすることができる。

また、共重合性単量体としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネン、ポリベンテナマーなどの重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を含んだ不飽和炭化水素系重合体をも挙げることができる。

上記のようにして得られる開環重合体は、飽和吸水率が1.8%以下でガラス転移温度が100°C以上のものが好ましい。飽和吸水率は1.2%以下であることがより好ましく、0.8%以下であることが最も好ましい。ガラス転移温度は120°C以上のものがより好ましい。

開環重合体の製造に用いられるメタセシス重合触媒とは、通常、次の(a)成分と(b)成分との組合せからなる触媒であるが、触媒活性を高めるために更に後述する活性化剤が添加されることがある。

(a)成分:W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種

(b)成分:デミングの周期律表のI A、II A、II B、I II A、IV AあるいはIV B族元素の化合物であって少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種

上記(a)成分と(b)成分との量的関係は、金属原子比で(a):(b)が1:1~1:20、好ましくは1:2~1:10の範囲とされる。

上記(a)成分と(b)成分とから調製されたメタセシス重合触媒は、通常、特定単量体のメタセシス開環重合反応において高い触媒活性を有するが、更に次に挙げるような(c)成分よりなる活性化剤を添加することによって、一層高い活性を有する触媒として使用することができる。

斯かる(c)成分としては各種の化合物を使用することができるが、特に好適に使用される化合物には次のものが含まれる。

(1)単体ホウ素、 BF_3 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{BF}_3\text{O}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{尿素}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{トリエタノールアミン}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{ピペリジン}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 、 B_2O_3 、 H_3BO_3 などのホウ素化合物、 $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 SiCl_4 などのケイ素化合物、

(2)アルコール類、ヒドロパーオキシド類およびパーオキシド類、

(3)水、

(4)酸素、

(5)アルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合物およびそのオリゴマーまたは重合体、

(6)エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタンなどの環状エーテル類、

(7) N,N -ジエチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アニリン、モルホリン、ピペリジンなどのアミン類およびアゾベンゼンなどのアゾ化合物、

(8) N -ニトロソジメチルアミン、 N -ニトロソジフェニルアミンなどの N -ニトロソ化合物、

(9)トリクロロメラミン、 N -クロロサクシノイミド、フェニルスルフェニルクロリドなどの $\text{S}-\text{Cl}$ 基または $\text{N}-\text{Cl}$ 基を含む化合物

また、(a)成分と(c)成分との量的関係は、添加する(c)成分の種類によってきわめて多様に変化するため一律に規定することはできないが、多くの場合、

(c)/(a)(モル比)の値が0.005~10、好ましくは0.05~1.0の範囲で用いられる。

メタセシス開環重合反応においては、メタセシス重合触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量並びに単量体濃度などの反応条件を変えることにより、得られる重合体の分子量を調節することができるが、通常は適宜の分子量調整剤の適当量を重合反応系に添加することによって開環重合体の分子量を調節することが好ましい。斯かる分子量調整剤としては、 α -オレフィン類、 α 、 ω -ジオレフィン類またはアセチレン類などの分子内に少なくとも1つの炭素間二重結合または炭素間三重結合を有する化合物、あるいは塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシランなどの極性アリル化合物を挙げることができる。

重合反応において用いられる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族化合物類；クロロブタン、ブロムヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼンなどのハロゲン化アルカンおよびハロゲン化アリールなどの化合物類；酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの飽和カルボン酸エステル類などを挙げることができる。

以上のようにして得られる開環重合体の水素添加反応は、通常の方法、すなわち、開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧~300気圧、好ましくは3~150気圧の水素ガスを0~180°C、好ましくは20~150°Cで作用させることによって行なわれる。

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの触媒物質をカーボン、

シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などを挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケルトリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナートトリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト-*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド-ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどを挙げることができる。

水素添加反応において、得られる水素添加重合体

(A)の水素添加率は、通常50%以上、好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上とされる。水素添加率が50%未満の場合には、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物において耐衝撃性および延性の向上効果が小さくなるので好ましくない。

(B)成分

この(B)成分は、ゴム質重合体である。この(B)成分としてのゴム質重合体(以下「ゴム質重合体

(B)」ともいう)には、通常ゴム状重合体および熱可塑性エラストマーが含まれる。

ゴム状重合体としては、例えばエチレン- α -オレフィン系ゴム質重合体；エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合ゴム；エチレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体、ブタジエン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、ブタジエン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体などのジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物；ブチレン-イソブレン共重合体、スチレンなどの芳香族炭化水素化合物とブタジエン、イソブレンなどの脂肪族ジエン系炭化水素化合物とのブロック共重合体の水素添加物などがあり、これらは、その1種のみでなく2種以上を用いることもできる。

ゴム質重合体(B)は、上記のゴム状重合体をジビニルベンゼンなどの公知の架橋剤を使用して架橋させたものであってもよい。

上記のブタジエン-スチレン共重合体には、少なくとも1個のスチレンブロックを有するスチレン-ブタジエン共重合体およびその水素添加物が包含される。

上記エチレン- α -オレフィン系ゴム質重合体において、エチレンと α -オレフィンの割合は、重量で95:5~5:95、好ましくは95:5~20:80、更に好ましくは92:8~6

0:40、特に好ましくは85:15~70:30とされる。

ここで使用される α -オレフィンは、炭素数が3~20の不飽和炭化水素化合物であり、その具体例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1などを挙げることができる。特に好ましいものはプロピレンである。

上記エチレン- α -オレフィン系ゴム質重合体におけるシクロヘキサン不溶分は、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の加工性と耐衝撃性に影響を与える成分であり、このことを考慮して、その割合は50重量%以下、好ましくは5重量%以下とされる。

上記エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体のためのポリエン化合物としては、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、3,3-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、6-メチル-1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、9-メチル-1,9-ウンデカジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、1,4,9-デカトリエン、4-ビニル-1-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、2-メチル-2,5-ノルボルナジエン、5-メチル-2-ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンなどを挙げることができる。

上記のゴム状重合体よりなるゴム質重合体(B)は、そのムーニー粘度(M₁₊₁, 100°C)が5~200であることが好ましい。

ゴム質重合体(B)として用いられる熱可塑性エラストマーとしては、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化エチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などを挙げることができる。

芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体は、AB型、ABA型、ABAテーパー型、ラジアルテラブロック型などのいずれであってもよい。

特に透明性の優れた熱可塑性樹脂組成物を得るために好ましいゴム質重合体(B)としては、水素化スチレン-ブタジエンのランダム共重合体、ブロック共重合体またはブロック-ランダム共重合体であってスチレン含有量が20~45重量%のもの、並びにブタジエンとアクリル酸エステルの共重合体であってしかもブタジエンとアクリル酸エステルの重量比が10~90:90~10であるもの、並びにこれらの100重量部にスチレンおよび/またはア

クリロニトリルが0~30重量部の割合で共重合されたものおよびその水素添加物を挙げることができる。

ゴム質重合体(B)は、水素添加重合体(A)との相溶性を向上する目的で、エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、酸無水物基、オキサゾリン基などの特定の官能基によって変性されたものであってもよい。変性されたゴム質重合体を得る方法としては、上記特定の官能基を有する不飽和化合物を、上記ゴム質重合体を与える単量体と共重合する方法、上記ゴム質重合体と上記特定の官能基を有する不飽和化合物および必要に応じて有機過酸化物を混合溶融混練して変性する方法などがある。

このゴム質重合体の変性のために使用される特定の官能基を有する不飽和化合物の量は、熱可塑性樹脂組成物全体の0.01~30重量%の範囲内であることが好ましい。

(C) 成分

この(C)成分は、ゴム強化熱可塑性樹脂である。この(C)成分としてのゴム強化熱可塑性樹脂(以下「ゴム強化熱可塑性樹脂(C)」ともいう)は、ゴム質重合体の存在下において、これと共重合可能な単量体あるいは単量体混合物、例えば芳香族ビニル化合物、マレイミド系化合物、ビニルシアン化合物およびこれらと共重合可能な他のビニル単量体などを共重合してなる共重合体である。

ここに、ゴム強化熱可塑性樹脂(C)を得るためのゴム質重合体の例としては、エチレン-プロピレンのランダムおよびブロック共重合体、エチレン-ブテンのランダムおよびブロック共重合体などのエチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン-メタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキサジェン共重合体などのエチレン-プロピレン-非共役ジエンターポリマー；ポリブタジエン、イソブレン、スチレン-ブタジエンのランダムおよびブロック共重合体、更にこれらのランダムおよびブロック共重合体の水素添加物；アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体などのジエン系ゴム；ブチレン-イソブレン共重合体などがあり、これらはその1種のみでなく2種以上を用いることもできる。

これらのうち、物性上好ましいゴム質重合体はジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンターポリマーである。

ゴム質重合体の存在下に共重合される芳香族ビニル化合物の例は、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニ

ルナフタレン、ジメチルスチレンなどであり、これらはその1種のみでなく2種以上を用いることもできる。これらのうち好ましく用いられる芳香族ビニル化合物はスチレンである。

マレイミド系化合物の例は、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N- α -クロルフェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどであり、好ましくはN-フェニルマレイミド、N- α -クロルフェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどであり、これらはその1種のみでなく2種以上を用いることもできる。

ビニルシアン化合物の例は、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどであり、これらのうち好ましいものはアクリロニトリルである。

他の共重合可能なビニル化合物の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートなどのアクリル酸のアルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレートなどのメタクリル酸のアルキルエステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物を挙げることができ、これらは、その1種のみでなく2種以上を用いることもできる。

以上のようなゴム強化熱可塑性樹脂(C)の具体例としては、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂(AES樹脂)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン樹脂(MBS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-メチルメタクリレート-スチレン樹脂(ABMS樹脂)、アクリロニトリル-n-ブチルアクリレート-スチレン樹脂(AAS樹脂)、ゴム変性ポリスチレン(ハイインパクトスチレン)などを挙げることができ、これらは、その1種のみでなく2種以上を用いることもできる。

(D-1) 成分

この(D-1)成分は、特定の水素化ブロック共重合体であり、上記(B)成分の範囲内に包含されるものである。この(D-1)成分としての水素化ブロック共重合体(以下「水素化ブロック共重合体(D-1)」ともいう)は、

- ①芳香族ビニル化合物を主体とし、その割合が90重量%以上である重合体よりなるブロックa、
 - ②1,2-ビニル結合含有量が中程度の30~70重量%であるポリブタジエンよりなるブロックb、および
 - ③1,2-ビニル結合含有量が低くて30重量%未満であるポリブタジエンよりなるブロックc
- からなるブロック共重合体(未水素化ブロック共重合体)を更に水素化することによって得られる共重合体である。

すなわち、分子中にブロックa、ブロックbおよびブロックcをそれぞれ1個以上有し、かつ、ブロックaの

含有割合が10～50重量%、ブロックbの含有割合が30～80重量%およびブロックcの含有割合が5～30重量%であるブロック共重合体(i)、または

当該ブロック共重合体(i)よりなる重合体単位が、カップリング剤残基を介して、ブロックa,bおよびcから選ばれた少なくとも1つよりなる重合体単位と結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体(ii)

よりなるブロック共重合体について、含有されるオレフィン性不飽和結合の少なくとも80%以上を水素化して得られる、数平均分子量が40,000～700,000の水素化ブロック共重合体である。

上記の水素化ブロック共重合体は、ブロックa,bおよびcの少なくとも各1つを必須成分として含有するものであり、従って最も簡単なものは(a-b-c)の構造を有するブロック共重合体である。更に、この基本的構造配列に加えて上記3種のブロックの全部または一部が1個以上規則的または不規則に配列されたブロック共重合体であってもよい。

また水素化ブロック共重合体は、上記のブロック共重合体(i)よりなる重合体単位が、カップリング剤残基を介して、1～3個の他のブロックと結合し、これによって重合体分子鎖が延長または分岐されたものであってもよい。ここに結合する相手のブロックは、ブロックa,bおよびcのうち少なくとも1つからなるものである。

以上のようなブロックa,bおよびcがカップリング剤残基を介して結合してなるもの、例えば(a-b-c)_nX(但しn=2～4)の構造を有するものは、後述するように、ブロック共重合を行なった後、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、四塩化ケイ素、四塩化スズ、ジメチルジクロロケイ素、1,2-ジブロムエタン、1,4-クロロメチルベンゼンなどのカップリング剤を添加することによって得ることができる。しかし、1つのブロック結合体の中にブロックa,bおよびcの三者が含有されているのであれば、他のブロック結合体がそれら三者の全てを含有する必要はなく、例えば(a-b-c)X(a-b)のような構造のものでもよい。

<ブロックa>

ブロックaは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物から選ばれた1種または2種以上の芳香族ビニル化合物の重合体または芳香族ビニル化合物含有量が90重量%以上の1,3-ブタジエンとの共重合体よりなるものである。このブロックa中のオレフィン性不飽和結合の80%以上は、後に水素化される。このブロックaにおける芳香族ビニル化合物の割合が90重量%未満の場合は、得られる水素化ブロック共重合体(D-1)の屈折率が低いものとなり、水素添加重合体(A)との組成物に高い透明性を得ることができない。このブ

ロックaは、その数平均分子量が5,000～70,000であることが好ましい。

未水素化ブロック共重合体におけるブロックaの含有割合は10～50重量%、好ましくは15～45重量%である。この割合が50重量%を超えると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物は透明性および低温における耐衝撃性の改良効果が低下したものとなる。

<ブロックb>

ブロックbは、1,2-ビニル結合含有量が30～70重量%、好ましくは40～60重量%のポリブタジエン重合体よりなるものであり、そのオレフィン性不飽和結合の80%以上は、後に水素化される。当該オレフィン性不飽和結合の100%が水素化されると、当該ブロックbは、エチレンおよびブテン-1がランダムに共重合された重合体と同一のものとなる。このブロックbは、数平均分子量が30,000～300,000であることが好ましい。

未水素化ブロック共重合体において、ブロックbにおける1,2-ビニル結合含有量が30重量%未満である場合には、水素化においてポリエチレン連鎖が生成するため、得られる水素化ブロック共重合体においてゴムの性質が失われ、また70重量%を超えると得られる水素化ブロック共重合体のガラス転移点が高くなり、やはりゴムの性質が失われるので好ましくない。

未水素化ブロック共重合体において、ブロックbの含有割合は30～80重量%、好ましくは35～70重量%である。この割合が30重量%未満の場合には、(A)成分との組成物において低温耐衝撃性の改良効果が失われ、一方この割合が80重量%を超えると水素化ブロック共重合体がベレット状とならず、加工性が低下する。

<ブロックc>

ブロックcは、1,2ビニル結合含有量が30重量%未満、好ましくは3～20重量%のポリブタジエン重合体よりなるものであり、そのオレフィン性不飽和結合の80%以上は、後に水素化される。このブロックcは、その数平均分子量が10,000～300,000であることが好ましい。

未水素化ブロック共重合体において、ブロックcにおける1,2-ビニル結合含有量が30重量%を超える場合には、水素化されても樹脂的性質が失われ、ブロック共重合体としての熱可塑性エラストマーの性質が失われる。

また、1,2-ビニル結合含有量が3重量%未満のポリブタジエンは製造が困難である。

未水素化ブロック共重合体におけるブロックcの含有割合は、5～30重量%、好ましくは5～25重量%である。この割合が5重量%未満では、最終的に得られる組成物において、低温における耐衝撃性の改良効果が不十分であり、30重量%を超える場合にも、低温における耐衝撃性の改良効果が劣り、好ましくない。

以上のようにして得られる水素化ブロック共重合体(D-1)は、その数平均分子量は40,000～700,000である。そして、当該水素化ブロック共重合体(D-1)

は、そのオレフィン性不飽和結合が少なくとも80%以上、好ましくは90%以上水素化されていることが重要であり、また(A)成分に対する屈折率の差が0.02以下と十分に小さいことが必要である。すなわち、当該水素化ブロック共重合体(D-1)において、水素化されるオレフィン性不飽和結合の割合が80%未満の場合には、最終的に得られる組成物の耐候性、熱安定性が不十分となり、また屈折率の差が0.02を超えると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物において高い透明性を得ることができない。

なお、水素化ブロック共重合体(D-1)は、水素添加重合体(A)との相溶性を向上する目的で、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、酸無水物、オキサゾリン基などの特定の官能基によって変性されたものであってもよい。変性のためには、上記(B)成分について説明した方法と同様の方法を利用することができる。

(D-2)成分

この(D-2)成分は、(D-1)成分と同様に上記(B)成分の範囲内に包含される特定の水素化ジエン系ブロック共重合体よりなるものである。この(D-2)成分としての水素化ジエン系ブロック共重合体(以下「水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)」ともいう)は、

- ①芳香族ビニル化合物よりなるブロックdと、
- ②芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体よりなるブロックe

とがブロック的に結合してなるブロック共重合体であって、更に

イ)芳香族ビニル化合物/共役ジエン化合物の割合が重量比で5~40/95~60であり、

ロ)ブロックdにおける芳香族ビニル化合物成分の量が全単量体の25重量%以下であり、

ハ)ブロックeにおける共役ジエン化合物部分のビニル結合含有量が15~60重量%である、

ジエン系ブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン化合物によるオレフィン性不飽和結合の少なくとも90%が水素化されてなる水素化ジエン系ブロック共重合体である。この水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)

は、ポリスチレン換算による数平均分子量が50,000~300,000であることが好ましい。

ブロックdおよびeのための芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどを挙げることができ、これらのうち、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

また共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-

ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレンなどを挙げることができるが、これらのうち、工業的に有利で物性の優れた水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)が得られることから、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンが好ましく、特に1,3-ブタジエンが好ましい。

- 10 既述のように、水素化されるジエン系ブロック共重合体は、全体として、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との割合が重量比で5~40/95~60、好ましくは7~40/93~60であることが必要である。芳香族ビニル化合物の割合が5重量%未満の場合には、得られる水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)と(A)成分とによる組成物において、十分な特性を得ることができない。一方、芳香族ビニル化合物の割合が40重量%を超える場合には、得られる水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)が樹脂状となってゴム質としての性質を失い、(A)成分との組成物は、耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性が不十分なものとなる。

ブロックdにおける芳香族ビニル化合物成分の合計量は全単量体の25重量%以下、好ましくは3~25重量%、特に好ましくは5~20重量%である。この割合が25重量%を超える場合には、水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)が樹脂状となり、(A)成分との組成物は耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性が不十分なものとなる。なお、この割合が3重量%未満の場合には、得られる水素添加ジエン系共重合体をベレット化した場合にブロッキングし易くなるほか、(A)成分との組成物は成形品の外観が劣ったものとなり易くなる。また、ブロックdにおける芳香族ビニル化合物成分の割合は少なくとも3重量%、特に5~15重量%であることが好ましい。

芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのランダム共重合体からなるブロックeにおいて、その共役ジエン化合物成分のビニル結合含有量は15~60重量%、好ましくは20~55重量%である。この割合が15重量%未満のものは、その製造において厳しい重合条件が必要となり、生産面で工業的に不利になるばかりでなく、得られる水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)と(A)成分との組成物は、耐衝撃性が不十分となる。一方、この割合が60重量%を超えると、(A)成分との組成物は、耐衝撃性と剛性を共に満足させようとしても剛性が低くなり過ぎる。

以上のような水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)は、その共役ジエン化合物成分によるオレフィン性不飽和結合の少なくとも90%、好ましくは93~100%が水素化されて飽和されていることが必要である。この水素化の程度が90%未満の場合には、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物が、熱安定性、耐候性および耐オゾン性に劣るものとなる。

この水素化ジェン系ブロック共重合体(D-2)は、ポリスチレン換算数平均分子量が50,000~300,000、好ましくは70,000~250,000であり、この範囲を外れると最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物において、十分な効果を得ることができない。例えば数平均分子量が50,000未満の場合には、得られる組成物の耐衝撃性が小さく、一方300,000を超える場合には、表面外観の低下などを招来することになる。

また当該水素化ジェン系ブロック共重合体(D-2)は、(A)成分に対する屈折率の差が0.02以下と十分に小さいことが必要であり、屈折率の差が0.027を超えると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物において高い透明性を得ることができない。

なお、水素化ジェン系ブロック共重合体(D-2)は、水素添加重合体(A)との相溶性を向上する目的で、エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、酸無水物、オキサゾリン基などの特定の官能基によって変性されたものであってもよい。変性のためには、上記(B)成分について説明した方法と同様の方法を利用することができる。

(E)成分

この(E)成分は、芳香族ビニル化合物と共役ジェン化合物とによるジェン系重合体を水素化してなる水素添加ジェン系重合体である。

この(E)成分としての水素添加ジェン系重合体(以下「水素添加ジェン系重合体(E)」ともいう)を得るための共役ジェン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエンなどを挙げることができる。

また芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、パラメチルスチレン、 α -メチルスチレンなどを挙げることができる。

特に好ましいジェン系重合体は、ブタジエンとスチレンによって得られるものである。

この水素添加されるジェン系重合体は、共役ジェン化合物と芳香族ビニル化合物とのブロック共重合体、ランダム共重合体あるいはそれらの混合物のいずれであってもよい。

この(E)成分として、種類の異なる複数の水素添加ジェン系重合体の混合物を用いることができるが、当該混合物を得るためには、複数のジェン系重合体の混合物を水素添加してもよいし、複数の水素添加ジェン系重合体を混合してもよい。

ジェン系重合体における芳香族ビニル化合物の割合は50重量%以下であり、好ましくは40~5重量%である。この割合が50重量%を超える場合には、得られる水素添加ジェン系重合体が樹脂的性質を帯びるように、

(A)成分との組成物は耐衝撃性が低下するので好ましくない。

ジェン系重合体は、そのミクロ構造において、1,2

-, 3,4-などのビニル結合含有量が好ましくは10重量%以上、更に好ましくは20~80重量%、特に好ましくは30~60重量%のものである。この割合が10重量%未満では、得られる水素添加ジェン系重合体が樹脂的性質を帯び、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下するので好ましくない。

このジェン系重合体の数平均分子量は、好ましくは5,000~1,000,000、更に好ましくは30,000~300,000である。この値が5,000未満であると、得られる水素添加ジェン系重合体がゴム状とならずに液状となり、一方1,000,000を超えると加工性が低下する傾向を示すので好ましくない。

具体的には、上記ジェン系重合体は、少なくとも1個の下記ブロック α または下記ブロック γ と、少なくとも1個の下記ブロック β またはブロック α/β とを含んでなる共重合体、あるいはブロック β 若しくは α/β によるジェン系重合体である。その具体的構成は、

α : 芳香族ビニル化合物重合体

β : 共役ジェン化合物重合体

β_1 : ビニル結合含有量が20重量%以上の共役ジェン化合物重合体

β_2 : ビニル結合含有量が20重量%未満の共役ジェン化合物重合体

α/β : 芳香族ビニル化合物/共役ジェン化合物のランダム共重合体

γ : 共役ジェン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体であり、かつ芳香族ビニル化合物が漸増するテーパー重合体

とするとき、例えば下記の骨格を有するジェン系重合体を挙げることができる。

(1) $\alpha-\beta$

(2) $\alpha-\beta-\alpha$

(3) $\alpha-\beta-\gamma$

(4) $\alpha-\beta_1-\beta_2$

(5) β

(6) α/β

(7) $\alpha-\alpha/\beta$

(8) $\alpha-\alpha/\beta-\gamma$

(9) $\alpha-\alpha/\beta-\alpha$

(10) $\beta_2-\beta_1-\beta_2$

(11) $\gamma-\beta$

(12) $\gamma-\beta-\gamma$

(13) $\gamma-\alpha/\beta-\gamma$

(14) $\gamma-\alpha-\beta$

またこれらの基本骨格を繰り返し有する共重合体を挙げることができ、更にそれらをカップリングして得られるジェン系重合体であってもよい。

上記(4)の $\alpha-\beta_1-\beta_2$ の構造のものについては特願昭63-285774号、(5)の β および(6)の α/β の構造のものについては特開昭63-127400号公報に示さ

れている。

また(7)の α - α / β および(8)の α - α / β - γ の構造のものについては、好ましくは芳香族ビニル化合物/共役ジエン化合物の割合が5~40/60~95重量%、 α または α と γ との芳香族ビニル化合物の合計量が全共重合体の3~25重量%、 α / β の構造中の共役ジエン化合物部分のビニル結合含有量が15%以上、特に好ましくは30~80%である。

上記の(4)、(5)、(6)、(7)または(8)のものによる水素添加ジエン系重合体(E)によれば、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物において、一段と優れた特性が実現されるので好ましい。このうち、

(6)、(7)または(8)によるものを用いると、低温特性および疲労特性において一段と優れたものを得ることができる。

水素添加ジエン系重合体(E)は、上述のジエン系重合体を水素添加することにより得られる。ここに、水素添加率は70%以上、好ましくは90%以上である。水素添加率が70%未満であると、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐候性が低下するので好ましくない。

なお、上述のジエン系重合体の重合方法およびジエン系重合体の水素添加方法については、例えば特願昭63-104256号に開示されている。

(F) 成分

この(F)成分はポリオレフィンよりなる。この(F)成分としてのポリオレフィン(以下「ポリオレフィン(F)」ともいう)としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単独重合体やエチレン、プロピレン、その他の α -オレフィンの共重合体を挙げることができる。その具体例としては、エチレン、プロピレンの共重合体と、エチレンあるいはプロピレンと1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1との共重合体がある。これらのうち、好ましいものはポリエチレン、ポリプロピレンであり、特に好ましいものは高結晶のポリプロピレンであり、更に密度が0.89~0.93 g/cm³であってメルトフローレート(ASTM D1238Lによる)が0.1~70g/10minのものが好ましい。

(G) 成分

この(G)成分は、変性水素添加ジエン系重合体である。この(G)成分としての変性水素添加ジエン系重合体(以下「変性水素添加ジエン系重合体(G)」ともいう)は、上記の(E)成分として用いられる水素添加ジエン系重合体の100重量部を、0.01~10重量部の α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその誘導体によってグラフト反応せしめて得られるものである。

ここに、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびその誘導体の具体例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、マレイミド、N-フェニレンマ

レイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミドなどを挙げることができる。

これらの α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体のグラフト量は、水素添加ジエン系重合体の100重量部に対して0.01~10重量部の範囲であり、好ましくは0.05~7重量部である。このグラフト量が0.01重量部未満では、得られる変性水素添加ジエン系重合体(G)は、(A)成分および(H)成分に対する相溶性が低いため、最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低いものとなる。一方、グラフト量が10重量部を超えた場合には、得られる変性水素添加ジエン系重合体(G)が劣化し易いものとなり、このため最終的に得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低くなる。

水素添加ジエン系重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体をグラフト反応させる方法としては、例えば特公昭44-15422号公報に示されるように溶液状態で反応させる方法、特公昭43-18144号公報に示されるようにスラリー状態で反応させる方法、あるいは特公昭43-27421号公報に示されるように押出機を用いて熔融状態で反応させる方法、その他があり、いずれの方法を用いることもできる。

具体的には、水素添加ジエン系重合体と、 α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体と、少量の有機過酸化物の混合物とを単軸または2軸押出機を用いて180~300℃の温度で熔融混練して反応させることにより、目的とする変性水素添加ジエン系重合体(G)を得ることができる。

(H) 成分

この(H)成分は、下記のポリオレフィン、ポリアミドおよびポリエステルからなる重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体よりなるものである(この(H)成分としての重合体を以下「重合体(H)」ともいう)。

<ポリオレフィン>

このポリオレフィンは既述の(F)成分として用いられるものと全く同様のポリオレフィンである。

<ポリアミド>

このポリアミドは特に限定されるものではなく、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,3-および1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンなどの脂肪族、脂環族または芳香族ジアミン類と、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの脂肪族、脂環族または芳香族ジカルボン酸とから導かれるポリアミド類; ϵ -カプロラクタム、 ω -ドデカラクタムなどのラクタム類の開環重合によって得られるポリアミド類; 6-アミノカプロン酸、1,1-アミノウンデカン酸、

1,2-アミノドデカン酸などから導かれるポリアミド酸およびこれらの共重合ポリアミド類または混合ポリアミド類を挙げることができる。これらのうち、工業的に多量に製造されているナイロン-6（ポリカプロアミド）、ナイロン-66（ポリヘキサメチレンアジバミド）、ナイロン-12（ポリドデカアミド）、ナイロン-610（ポリヘキサメチレンセバカミド）、ナイロン-46およびこれらの共重合体並びに混合体が有用である。

このポリアミドは、重合度についても特に制限はなく、通常相対粘度（ポリマー1gを98%硫酸100mlに溶解して得られる溶液について25°Cで測定される）の値が1.8〜6.0の範囲内にあるものを任意に用いることができ、特にこの値が2〜5の範囲のポリアミドによれば、耐衝撃性と成形加工性のバランスの優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

更にこのポリアミドは、その分子構造についても制限はなく、線状ポリアミドおよび分岐ポリアミドのどちらでもよい。

<ポリエステル>

このポリエステルは特に限定されるものではないが、ジカルボン酸またはジカルボン酸のアルキルエステルのような誘導体とジオールとの重縮合によって得られるものが好ましい。このポリエステルの構成成分のうち、ジカルボン酸によって構成される部分の70〜100モル%の部分テレフタル酸によって構成され、30〜0モル%の部分イソフタル酸、テレフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸などによって構成されるものが特に好ましい。グリコールによって構成される部分は、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオールなどの1種または2種以上から構成されていてもよい。またオキシ安息香酸、ビスフェノールAにより構成された部分であってもよく、更に、これらのポリエステルの1種以上を混合した混合ポリエステルもこのポリエステルの範疇に含まれる。このようなポリエステルの具体例には、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレートおよびこれらの共重合体並びに混合物が含まれる。

〔熱可塑性樹脂組成物〕

次に本発明の熱可塑性樹脂組成物の各々について、その組成成分の割合および特性について説明する。

<組成物I>

この組成物Iは、請求項1に記載の組成物である。この組成物Iは、水素添加重合体（A）とゴム質重合体（B）とにより組成される。

水素添加重合体（A）とゴム質重合体（B）との割合は重量比で10〜99:90〜1、好ましくは10〜95:90〜5、更に好ましくは20〜95:80〜5、特に好ましくは30〜90:70〜10である。ゴム質重合体（B）の割合が過小の場合

には、得られる熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性および延性が良好なものとならず、一方過大の場合には、水素添加重合体（A）の有する優れた特性が発揮されないおそれがある。

この組成物Iは、水素添加重合体（A）とゴム質重合体（B）とを、各種押出機、バンバリーミキサー、ニーダーロールなどにより、温度250〜350°Cで混練することによって得ることができる。更に簡単には各成分を直接成形機内で熔融混練して成形することができる。

10 この熔融混練時に両者の相溶性を向上させるために、特定の官能基例えばエポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシシル基、アミノ基、酸無水物、オキサゾリン基などを有する不飽和化合物、更には必要に応じて有機過酸化物を添加することができる。この特定の官能基を有する不飽和化合物の添加割合は、組成物全体の0.01〜30重量%の範囲内であることが好ましい。

水素添加重合体（A）とゴム質重合体（B）のの熔融混練に際しては、ゴム質重合体（B）を架橋剤によって動的架橋されるようにすること、並びに水素添加重合体（A）とゴム質重合体（B）との間に化学結合を形成する添加剤を加えることができる。ゴム質重合体の架橋のために一般的に知られた手段を利用することができ、例えば有機過酸化物とジビニルベンゼンなどの多官能性化合物を併用したパーオキサイド架橋法、硫黄架橋法、フェノール樹脂などを用いる樹脂架橋法、その他を利用することができる。

この組成物Iの熱可塑性樹脂組成物は、優れた耐衝撃性および延性を有する点に特長がある。

<組成物II>

30 この組成物IIは、請求項2に記載の組成物である。この組成物IIは、水素添加重合体（A）とゴム強化熱可塑性樹脂（C）とにより組成される。

水素添加重合体（A）とゴム強化熱可塑性樹脂（C）との割合は重量比で5〜95:95〜5、好ましくは8〜92:92〜8、更に好ましくは10〜90:90〜10の範囲内であり、ゴム強化熱可塑性樹脂（C）の割合が過小の場合には、組成物IIは十分な耐衝撃性を有するものとならず、一方過大の場合には引張強度が低下する。

40 この組成物IIの全体におけるゴム質重合体の割合は2〜50重量%、好ましくは3〜45重量%、更に好ましくは5〜40重量%である。この割合が2重量%以下であれば、当該組成物IIは耐衝撃性が低く、50重量%以上であれば引張強度が低下する。

組成物IIを得るための混合方法および熔融混練時に相溶性を向上させるために特定の添加剤を使用することができることは、組成物Iの場合と同様である。

この組成物IIの熱可塑性樹脂組成物は、優れた耐衝撃性および延性を有する点に特長がある。

<組成物III>

50 この組成物IIIは、請求項3に記載の組成物である。

この組成物IIIは、水素添加重合体(A)と水素化ブロック共重合体(D-1)および/または水素化ジエン系ブロック共重合体(D-2)とにより組成される。

この組成物IIIにおける水素添加重合体(A)の割合は10~98重量%であり、好ましくは15~95重量%、更に好ましくは20~90重量%である。また組成物IIIにおける(D-1)成分および/または(D-2)成分の割合は2~90重量%であり、好ましくは5~85重量%、更に好ましくは10~80重量%である。この割合が2重量%未満の場合には組成物IIIは耐衝撃性が低く、90重量%を超えると耐熱性が低いものとなる。

組成物IIIを得るための混合方法および溶融混練時に相溶性を向上させるために特定の添加剤を使用することができることは、組成物Iの場合と同様である。

この組成物IIIは、耐衝撃性および延性に優れたている上、高い透明性を有する点に特長がある。

<組成物IV>

この組成物IVは、請求項4に記載の組成物である。この組成物IVは、水素添加重合体(A)と、水素添加ジエン系重合体(E)およびポリオレフィン(F)とにより組成される。

この組成物IVにおける水素添加重合体(A)の割合は10~93重量%であり、好ましくは13~90重量%、更に好ましくは15~90重量%である。この割合が10重量%未満の場合には、得られる組成物IVにおいて十分な耐熱性が得られず、一方、98重量%を超えると十分な耐衝撃性が発現されにくくなる。

この組成物IVにおける水素添加ジエン系重合体(E)の割合は2~40重量%であり、好ましくは3~38重量%、更に好ましくは5~35重量%である。この割合が2重量%未満の場合には組成物IVは耐衝撃性が低く、90重量%を超えると耐熱性が低いものとなる。

この組成物IVにおけるポリオレフィン(F)の割合は5~88重量%であり、好ましくは7~85重量%、更に好ましくは10~85重量%である。この割合が5重量%未満の場合には組成物IVは耐薬品性が劣り、88重量%を超えると耐熱性が低いものとなる。

組成物IVを得るための混合方法および溶融混練時に相溶性を向上させるために特定の添加剤を使用することができることは、組成物Iの場合と同様である。

この組成物IVは、耐衝撃性および延性に優れている上、更に耐薬品性が優れている点に特長がある。

<組成物V>

この組成物Vは、請求項5に記載の組成物である。この組成物Vは、水素添加重合体(A)と、変性水素添加ジエン系重合体(G)および重合体(H)とにより組成される。

この組成物Vにおける水素添加重合体(A)の割合は10~93重量%であり、好ましくは13~90重量%、更に好ましくは15~90重量%である。この割合が10重量%未満

の場合には、得られる組成物Vにおいて十分な耐熱性が得られず、一方、98重量%を超えると十分な耐衝撃性が発現されにくくなる。

この組成物Vにおける変性水素添加ジエン系重合体(G)の割合は2~40重量%であり、好ましくは3~38重量%、更に好ましくは5~35重量%である。この割合が2重量%未満の場合には組成物Vは耐衝撃性が低く、40重量%を超えると耐熱性が低いものとなる。

この組成物Vにおける重合体(H)の割合は5~88重量%であり、好ましくは7~85重量%、更に好ましくは10~85重量%である。この割合が5重量%未満の場合には、組成物Vにおいて耐薬品性が劣り、88重量%を超えると耐熱性が低いものとなる。

組成物Vを得るための混合方法および溶融混練時に相溶性を向上させるために特定の添加剤を使用することができることは、組成物Iの場合と同様である。

この組成物Vは、耐衝撃性および延性に優れたている上、耐熱性および耐薬品性が優れている点に特長がある。

以上に述べた本発明の熱可塑性樹脂組成物、すなわち以上の組成物I~組成物Vの各々には、要求される性能に応じて、当該組成物に必須の組成成分以外に、他の重合体を適宜配合することができる。このような重合体は、例えばポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、熱可塑性ポリアミドエラストマー、熱可塑性ポリアミド-ポリエステルエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ABS樹脂、AS樹脂、HIPS、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフェニルサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ化ビニリデン重合体などから選ばれたものである。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤を添加することができる。

ここに添加剤としては、酸化防止剤、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト；紫外線吸収剤、例えば*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-*m*-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール；滑剤、例えばパラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、*n*-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクチルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド；難燃剤、例えば酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ほう酸亜鉛、トリクレジルホ

スフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、塩素化パラフィン、テトラブロモブタン、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモビスフェノールA；帯電防止剤、例えばステアロアミドプロピルジメチル-β-ヒドロキシエチル、アンモニウムトレート；着色剤、例えば酸化チタン、カーボンブラック；顔料などを挙げることができる。また公知の可塑剤などを用いることもできる。

更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、その使用に際して、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスビーズ、アスベスト、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、マイカ、チタン酸カリウム、フッ素樹脂、二硫化モリブデンなどの充填剤を単独または2種類以上を配合することができる。これらのうち、ガラス繊維および炭素繊維としては、6～60μmの繊維径と30μm以上の繊維長を有するものが好ましい。これらの充填剤は熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して1～150重量部の割合で含有されることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形法、シート押出法、真空成形法、異形成形発泡成形法、プレス成形法、スタンバブル成形法などによって各種の成形品とすることができる。

ここに得られる各種成形品は、その優れた性質を利用して、自動車の外装部材、内装部材および電気電子関連の各種部品、ハウジング、光学材料などに使用することができる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。以下において、「部」は重量部を示す。

なお、各特性の測定は下記の条件に従って行った。
水素添加率：60MHzのNMRによる。
耐衝撃性：アイゾット衝撃強度（ASTM D2564による。1/8"ノッチ付）

耐熱性：熱変形温度（ASTM D648による。18.6Kg/cm²、1/4"）

延性：引張伸び（小型のダンベル試験片についてオートグラフで引張速度50mm/minで引張試験を行い、その伸びの割合を測定）

引張強度：上記延性と同様の条件による引張試験による。）

全光線透過率：（ASTM D1003による。厚み3mm）

耐薬品性：試験片に歪み率1%の定歪を加え、たわみの部分にブレーキフルードを塗布し、23℃で放置して破綻に至るまでの時間を測定した。評価において「◎」は10時間を経過するまでの間、破断やクラックなどの異常が発生しなかったことを表わす。

<組成物I>

以下の重合体（A）およびゴム質重合体（B）を用意した。

水素添加重合体（A）

*重合体A-1

下記の方法によって製造された水素添加重合体。

窒素ガスで置換した反応容器内に、下記構造式（1）で示される特定単量体8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{1,3}.1^{2,3}]-3-ドデセン500gと、1,2-ジクロロエタン2000mlと、分子量調節剤である1-ヘキセン3.8gと、触媒として、六塩化タングステンの濃度0.05M/lのクロロベンゼン溶液91.6mlと、パラアルデヒドの濃度0.1M/lの1,2-ジクロロエタン溶液68.7mlと、トリイソブチルアルミニウムの濃度0.5M/lのトルエン溶液37mlとを加え、60℃で10時間反応させることにより、固有粘度（ η_{inh} ）0.78dl/g（クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl）の開環重合体450gを得た。

この開環重合体を9000mlのテトラヒドロフランに溶解し、パラジウム濃度が5%のパラジウム-アルミナ触媒45gを加え、水素ガスを圧力が100Kg/cm²となるように仕込んで150℃で5時間水素添加反応させた。

水素添加反応後、触媒を濾別し、濾液を塩酸酸性の大量のメタノール中に注いで、水素添加された重合体を製造した。

この重合体A-1の水素添加率は実質上100%であり、屈折率は

$$n_D^{20} = 1.511$$

であった。

*重合体A-2

特定単量体として、下記構造式（2）で示される8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{1,3}.1^{2,3}]-3-ドデセン500gを用いた場合は重合体A-1の製造と同様にして、固有粘度（ η_{inh} ）0.56dl/g（クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl）の開環重合体を得、これに重合体A-1と同様にして水素添加反応を行って得られた水素添加重合体。

この重合体A-2の水素添加率は実質上100%であり、屈折率は

$$n_D^{20} = 1.512$$

であった。

*重合体A-3

特定単量体として、下記構造式（3）で示される5-カルボキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを用いた場合は重合体A-1の製造と同様にして得られた、固有粘度（ η_{inh} ）0.56dl/g（クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dl）の水素添加重合体。

この重合体A-3の水素添加率は実質上100%であり、屈折率は

$$n_D^{20} = 1.510$$

であった。

比較用開環重合体

*

$$n_D^{30} = 1.542$$

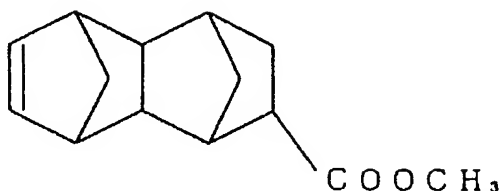
*重合体A-4

重合体A-1の製造におけると同様にして製造した、水素添加されない開環重合体。この重合体A-4の屈折率は

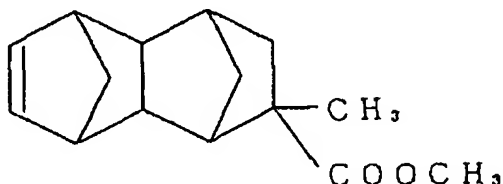
であった。

以上において使用した特定単量体の構造式は次のとおりである。

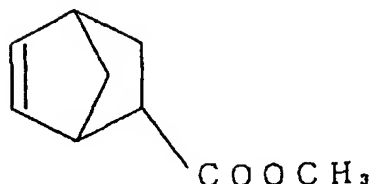
構造式(1)



構造式(2)



構造式(3)



ゴム質重合体(B)

*ゴム質重合体B-1

下記の方法によって製造された重合体。

容量5ℓのオートクレープに、脱気し脱水したシクロヘキサン2500gと、スチレン160gと、1,3-ブタジエン340gとを仕込んだ後、テトラヒドロフラン2.5gと、n-ブチルリチウム0.34gとを加えて重合反応を行った。重合温度は30℃から80℃に上昇した。

転化率がほぼ100%となった時点において、2,6-ジtert-ブチルカタコールを加え、スチームストリッピング法により溶媒を除去し、120℃の熱ロールにて乾燥して、ビニル結合量30%、スチレン含有量32%のスチレン-ブタジエン共重合体を得た。

このスチレン-ブタジエン共重合体を容量3ℓのオートクレープに仕込み、濃度15%のシクロヘキサン溶液とした。内部を窒素ガスで置換した後、予め別容器で調製したナフテン酸ニッケル:n-ブチルリチウム:テトラヒドロフラン=1:8:20(モル比)の触媒液を、オレフィン

部分2000モルに対するニッケルの割合が1モルになる割合で仕込んだ。

その後反応系内に水素ガスを導入し、70℃で水素添加反応を行った。水素ガスの吸収消費量より水素添加率をコントロールした後、窒素ガスで系内の水素ガスを置換し、老化防止剤2,6-ジtert-ブチルバラクレゾールを1%となる割合で添加した。触媒の除去および凝固を繰り返した後、常法によりロール乾燥を行ない、水素添加率95%の水素添加ジエン系共重合体を得た。

*ゴム質重合体B-2

n-ブチルアクリレート60部と、ブタジエン15部と、アクリロニトリル22部と、ジビニルベンゼン3部とを乳化重合させて得られた、n-ブチルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体。

*ゴム質重合体B-3

n-ブチルアクリレート60部と、ブタジエン15部と、アクリロニトリル25部とを乳化重合させて得られた共重合体を、凝固乾燥し、これを溶剤に溶解した後、水素添加反応を行って得られた共重合体。

*ゴム質重合体B-4

水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体「クレイトンG1650」(シェル社製)。

*ゴム質重合体B-5

水素添加スチレン-イソブレンブロック共重合体「クレイトンG1701」(シェル社製)。

*ゴム質重合体B-6

水素添加ブタジエン-アクリロニトリル共重合体「テ

ルマー1707」(バイエル社製)

*ゴム質重合体B-7

スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体「JSR TR2000」(日本合成ゴム(株)社製)。

*ゴム質重合体B-8

1,2-ポリブタジエン「JSR RB820」(日本合成ゴム(株)社製)。

*ゴム質重合体B-9

2-エチルヘキシルアクリレート97部と、ジビニルベンゼン3部とを乳化重合させて得られたアクリルゴム。実施例I-1乃至I-14並びに比較例I-1およびI-2

以上の重合体A-1乃至A-4とゴム質重合体B-1乃至B-9および添加剤を用いて第1表に示す処方で混合し、ニーダーロールを用いて混練した後粉碎し、射出成形法により、組成物Iとしての熱可塑性樹脂組成物の成形品を得た。そして当該熱可塑性樹脂組成物より試験片を作製してその耐衝撃性および延性を評価した。それらの結果を第1表に示す。

第1表の結果から、比較例1のようにゴム質重合体(B)が混合されていない場合には、樹脂組成物の耐衝撃強度および引張伸びが低いこと、また比較例2のように、水素添加されていない重合体を用いた場合には、ゴム質重合体(B)が混合された場合であっても耐衝撃性および延性が改良されないことが明らかである。

(請求項1の発明の効果)

本発明に係る組成物Iである熱可塑性樹脂組成物は、水素添加重合体(A)による良好な光学的性質、低吸湿性および優れた耐熱性を有しながら更に優れた耐衝撃性および延性を有するものである。

<組成物II>

水素添加重合体(A)

上記の重合体A-1乃至A-3並びに水素添加されていない重合体A-4

ゴム強化熱可塑性樹脂(C)

*ゴム強化熱可塑性樹脂C-1

バドル型攪拌装置を備えた内容積が10ℓのステンレス製オートクレーブ中に、予め均一な溶液状態とした屈折率1.507の水素添加ブロック共重合体「KRATON G-1650」(シェルケミカル社製SEBS)10部と、スチレン10.8部と、トルエン100部と、t-ブチルメチルカブタン0.1部とを仕込み、攪拌しながら昇温し、50℃でメタクリル酸メチル79.2部、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.5部を添加した。系内を窒素置換した後更に90℃まで昇温し、この温度で重合転化率が74%になるまで攪拌下に重合を継続した。重合転化率が74%に達した時点で重合を停止し、老化防止剤を加えた。その後内容物をオートクレーブから取り出し、水蒸気蒸留により未反応単量体と溶媒を除去し、得られた重合体を細かく粉碎して乾燥した後、直径40mmベント付押付機によりベ

レット化した。

*ゴム強化熱可塑性樹脂C-2

屈折率が1.5105の水素添加ブロック共重合体「KRATON G-1701X」(シェルケミカル社製SEBS)15部と、スチレン12.8部と、メタクリル酸メチル72.2部とを用いて、ゴム強化熱可塑性樹脂C-1と同様の方法で重合反応を行った。重合転化率が70%に達した時点で重合を停止した後、ゴム強化熱可塑性樹脂C-1と同様の方法で後処理し、グラフト共重合体を得た。

得られたグラフト共重合体のゴム質重合体含有量は20重量%であり、単量体混合物のみからなる共重合体の屈折率は1.5113であった。

*ゴム強化熱可塑性樹脂C-3

バドル型攪拌装置を備えた内容積が30ℓのステンレス製オートクレーブよりなる反応器2基を、各反応器への供給が反応器下部より行われ、かつ上部からオーバーフローする形式で連結してなる重合反応装置を用い、下記に示す処方および条件に従って重合を実施した。

第1反応器への供給原料:

水素添加ブロック共重合体「KRATON G-1650」	…20 部
スチレン	…11 部
メタクリル酸メチル	…64 部
t-ブチルメチルカブタン	…0.1部
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	…0.5部

第1反応器の重合条件

重合温度	90℃
重合転化率	50%
平均滞留時間	3時間

第2反応器の重合条件

重合温度	90℃
重合転化率	75%
平均滞留時間	3時間

そして、第2反応器からオーバーフローした重合溶液を一旦タンクに保持したのち、直径65mmベント付押出機に導入し、揮発成分を分離除去し、ベレット化した。

得られたグラフト共重合体のゴム質重合体含有量は24.8重量%であり、単量体混合物のみからなる共重合体脂の屈折率は1.5066であった。

*ゴム強化熱可塑性樹脂C-4

ベースゴムとして水素添加ブロック共重合体の代わりにポリブタジエン(PBD)を用いたこと以外はゴム強化熱可塑性樹脂C-1と同様の方法で重合し、後処理して得られたゴム強化熱可塑性樹脂。

*ゴム強化熱可塑性樹脂C-5

ベースゴムとしてエチレン-プロピレン共重合体ゴム「JSR EP01P」(日本合成ゴム社製)10部を用い、メタクリル酸メチル81部およびアクリル酸メチル9部を用いたこと以外はゴム強化熱可塑性樹脂C-1と同様の方法

で重合し、後処理して得られたゴム強化熱可塑性樹脂。
実施例II-1乃至II-7および比較例II-1乃至II-4

以上の重合体A-1乃至A-4とゴム強化熱可塑性樹脂C-1乃至C-5を第3表に示す処方で混合し、直径20mmの押出機を用い、温度260°Cで成形して、組成物IIとしての熱可塑性樹脂組成物の成形品を得た。そして当該熱可塑性樹脂組成物より試験片を作製してその耐衝撃性および延性を評価した。それらの結果を第2表に示す。

第2表の結果から、比較例II-1および比較例II-2はゴム強化熱可塑性樹脂(C)の割合が小さいため、耐衝撃性、引張強度および伸びが低いこと、比較例II-3は水素添加重合体(A)の割合が小さいため、引張強度および伸びが低いこと、並びに比較例II-4の(A)成分に対応する重合体は水素添加されていないものであるため、耐衝撃性と引張強度および伸びが低いことが明らかである。

(組成物IIの効果)

本発明に係る組成物IIである熱可塑性樹脂組成物は、水素添加重合体(A)による良好な光学的性質、低吸湿性および優れた耐熱性を有しながら更に優れた耐衝撃性および延性を有するものである。

<組成物III>

以下の重合体(A)、水素化ブロック共重合体(D-1)および水素化ブロック共重合体(D-2)を用意した。

水素添加重合体(A)

上記の重合体A-1乃至A-3並びに水素添加されていない重合体A-4

水素化ブロック共重合体(D-1)

*水素化ブロック共重合体D-1-1

下記(1)および(2)によって得られた水素化ブロック共重合体。

(1) 5ℓのオートクレーブに脱気脱水したシクロヘキサン2500gと1,3-ブタジエン350gとを仕込んだ後n-ブチルリチウム0.50gを加え、50°Cで等温重合を行った。転化率が31%となった後、テトラヒドロフラン12.5gを添加し、50°Cから80°Cの昇温重合を行った。転化率がほぼ100%となった後スチレン150gを加え、15分間重合を行ってa-b-cトリブロック共重合体を得た。その分子特性を第3-1表に示す。

(2) 次に別の容器でチタノセンジクロライド1.95gをシクロヘキサン30mlに分散させて、室温でトリエチルアルミニウム2.68gと反応させた。

得られた暗青色の見掛け上均一な溶液を、上記(1)で得られたポリマー溶液に加え、50°Cで5.0Kgf/cm²の水素圧力で2時間水素化反応を行った。

その後、メタノール・塩酸で脱溶媒し、2,6-ジ-tert-ブチルカルテコールを加えて減圧乾燥を行って水素化a-b-cトリブロック共重合体を得た。その分子特性

を第3-2表に示す。

*水素化ブロック共重合体D-1-2

下記(1)および(2)によって得られた水素化ブロック共重合体。

(1) 水素化ブロック共重合体D-1-1と同様の装置を用い、シクロヘキサン2500gと、1,3-ブタジエン350gと、テトラヒドロフラン0.25gとを仕込んだ後、n-ブチルリチウム0.50gを加えて50°Cで等温重合した。転化率が11%となった後テトラヒドロフラン12.5gを添加し、50°Cから80°Cの昇温重合を行った。転化率がほぼ100%となった後スチレン150gを加え、15分間重合を行ってa-b-cトリブロック共重合体を得た。その分子特性を第3-1表に示す。

(2) 上記(1)で得られたa-b-cトリブロック共重合体を水素化ブロック共重合体D-1-1と同様の方法で水素化し、水素化a-b-cトリブロック共重合体を得た。その分子特性を第3-2表に示す。

*水素化ブロック共重合体D-1-3

下記(1)および(2)によって得られた水素化ブロック共重合体。

(1) 水素化ブロック共重合体D-1-1と同様の装置を用い、水素化ブロック共重合体D-1-1よりn-ブチルリチウムを増量し、テトラヒドロフランを減量することによりa-b-cトリブロック共重合体を得た。その分子特性を第3-1表に示す。

(2) 上記(1)で得られたa-b-cトリブロック共重合体を水素化ブロック共重合体D-1-1と同様の方法で水素化し、水素化a-b-cトリブロック共重合体を得た。その分子特性を第3-2表に示す。

*水素化ブロック共重合体D-1-4

下記(1)および(2)によって得られた水素化ブロック共重合体。

(1) 水素化ブロック共重合体D-1-1と同様の装置を用い、水素化ブロック共重合体D-1-1よりn-ブチルリチウムを増量したこと以外はD-1-1と同様にしてa-b-cトリブロック共重合体を得た。このa-b-cトリブロック共重合体にジメチルジクロロシランをn-ブチルリチウムに対して0.5モル当量加え、カップリング反応を行って(a-b-c)_xタイプのブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体は、cブロックのビニル含有量が13重量%で数平均分子量が11,000、bブロックのビニル含有量が51重量%で数平均分子量が32,000、aブロックのスチレン含有量が100重量%で数平均分子量が18,000のものであった。

(2) 上記(1)で得られた(a-b-c)_xタイプのブロック共重合体を水素化ブロック共重合体D-1-1と同様にして水素化することにより、水素化された(a-b-c)_xタイプのブロック共重合体を得た。

この水素化ブロック共重合体は、ブタジエンユニット

の水素化率が96%、スチレンユニットの水素化率が1%以下のものであった。この水素化ブロック共重合体の分子特性を第3-2表に示す。

*水素化ブロック共重合体D-1-5

下記(1)および(2)によって得られた水素化ブロック共重合体。

(1) 水素化ブロック共重合体D-1-1と同様の装置を用い、シクロヘキサン2500gと、1,3-ブタジエン350gとを仕込んだ後、テトラヒドロフラン12.5gおよびn-ブチルリチウム0.50gを加えて50℃から80℃の昇温重合を行った。転化率がほぼ100%となった後スチレン150gを加え、更に15分間重合を行ってa-bブロック共重合体を得た。得られた重合体の分子特性を第3-1表に示す。

(2) 上記(1)で得られたa-bブロック共重合体を水素化ブロック共重合体D-1-1と同様にして水素化し、水素化a-bブロック共重合体を得た。その分子特性を第3-2表に示す。

水素化ブロック共重合体(D-2)

*水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-1

下記(1)および(2)によって得られた水素化ジエン系ブロック共重合体。

(1) 内容積5ℓのオートクレーブに脱気脱水したシクロヘキサン2500gとスチレン50gとを仕込んだ後、テトラヒドロフラン9.8gおよびn-ブチルリチウム0.2gを加えて50℃で等温重合を行った(第1段目重合)。

重合転化率がほぼ100%となった後、引続いて1,3-ブタジエン350gとスチレン100gの混合物を10分間あたり75gの速度で連続的に添加しながら、70℃で重合を行った(第2段目重合)。

重合途中で10分間毎にサンプリングを行い、逐次生成した重合体中の結合スチレン含有量と、1,3-ブタジエンのミクロ構造を測定した。

(2) 添加した単量体の転化率がほぼ100%に達した後反応液を70℃に冷却し、n-ブチルリチウム0.6gと、2,6-tert-ブチルクレゾール0.6gと、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド0.28gと、ジエチルアルミニウム1.1gとを加え、水素ガスを1.0Kq/cm²の圧力に保ちながら1時間水素化反応させた。次いで、反応液を室温に冷却し、オートクレーブより取り出した後、スチームストリッピングで脱溶媒し、120℃ロールで乾燥して水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-1を得た。

得られた水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-1の特性を前述の分析法によって測定した結果、水素化前の共重合体中に占める全結合スチレン含有量は30重量%、第1段目の重合で得られた重合体の結合スチレン含有量は100重量%であり、単量体の転化率と最終的に得られた共重合体量から、共重合体全体に占める割合は10重量%であった。この成分をブロックdとする。

次に、逐次分析の結果、第2段目における生成物のスチレンと、1,3-ブタジエンの組成が一定のまま重合が進み、GPC測定の結果、反応の進行と共に部分的に低分子量体が存在することなく分子量が順次増加しており、リビング反応が進行したことが確認された。この1,3-ブタジエンのビニル結合含有量は、40重量%と分析された。この成分をブロックeとする。

また、この水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-1の共役ジエン部分の残存二重結合の分析から、水素化率は98%と分析された。また、その数平均分子量は150,000であり、更に230℃、荷重5Kqにおけるメルトフローレートは40g/10minであった。この共重合体D-2-1の分子特性を第4表に示す。

*水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-2

下記の方法によって得られた水素化ジエン系ブロック共重合体。

第1段目重合:

スチレン	…25 g
テトラヒドロフラン	…9.8g

第2段目重合:

スチレン	…50 g
1,3-ブタジエン	…425 g

以上の重合処方を用いた以外は共重合体D-2-1と同様にして水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-2を得た。この共重合体D-2-2の分子特性を第4表に示す。

*水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-3

下記の方法によって得られた水素化ジエン系ブロック共重合体。

第1段目重合:

スチレン	…25 g
テトラヒドロフラン	…3 g

第2段目重合:

スチレン	…100 g
1,3-ブタジエン	…350 g

以上の重合処方を用いた以外は共重合体D-2-1と同様にして水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-3を得た。この共重合体D-2-3の分子特性を第4表に示す。

*水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-4

下記の方法によって得られた水素化ジエン系ブロック共重合体。

第1段目重合:

スチレン	…100 g
テトラヒドロフラン	…9.8g

第2段目重合:

スチレン	…75 g
1,3-ブタジエン	…325 g

以上の重合処方を用いた以外は共重合体D-2-1と同様にして水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-4

を得た。この共重合体D-2-4の分子特性を第4表に示す。

*水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-5

下記の方法によって得られた水素化ジエン系ブロック共重合体

第1段目重合:

スチレン	…50 g
テトラヒドロフラン	…9.8g

第2段目重合:

スチレン	…200 g
1,3-ブタジエン	…250 g

以上の重合処方を用いた以外は共重合体D-2-1と同様にして水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-5を得た。この共重合体D-2-5の分子特性を第4表に示す。

実施例III-1乃至III-14および比較例III-1乃至III-8

以上の水素添加重合体A-1乃至A-4と水素化ブロック共重合体D-1-1乃至D-1-5および水素化ジエン系ブロック共重合体D-2-1乃至D-2-5を第5表および第6表に示す処方で混合し、温度280°Cで直径50mmの押出機を用いてベレットを作製した。このベレットを射出成形機「IS-80A」(東芝社製)で成形温度280°Cで成形し、組成物IIIとしての熱可塑性樹脂組成物の成形品を得た。そして当該熱可塑性樹脂組成物より試験片を作製し、これについて耐衝撃性、耐熱性、延性および全光線透過率を測定した。結果を第5表および第6表に示す。

(組成物IIIの効果)

本発明に係る組成物IIIである熱可塑性樹脂組成物は、水素添加重合体(A)による良好な光学的性質および低吸湿性を有しながら更に優れた耐衝撃性および延性を有し、しかも、高い透明性および一層優れた耐熱性を有するものである。

<組成物IV>

以下の重合体(A)、水素添加ジエン系重合体(E)およびポリオレフィン(F)を用意した。

水素添加重合体(A)

上記の重合体A-1

水素添加ジエン系重合体(E)

*水素添加ジエン系重合体E-1

スチレン30重量%と、ブタジエン70重量%とからなる共重合体の水素添加物「KRATON G1650」(シェルケミカル社製)

*水素添加ジエン系重合体E-2

ブタジエンのランダム共重合体であってブタジエン部分のビニル結合量が30重量%、スチレン含有量が30重量%、数平均分子量が200,000の二重結合を98%水素添加してなる水素添加ジエン系重合体。

*水素添加ジエン系重合体E-3

α - β - γ からなるブロック共重合体であって α がスチレンブロック、 β がスチレンとブタジエンのランダム共ブロック、 γ がスチレンが漸増するスチレンとブタジエンの共ブロックであり、ブロック共重合体中のスチレン含有量が30重量%、ブロック共重合体中の α と γ の合計スチレン含有量が15重量%、ブロック共重合体中の α のスチレンの含有量が5重量%、 β のブタジエン部分のビニル結合含有量が40重量%、ブロック共重合体全体の数平均分子量が160,000であるブロック共重合体の二重結合を98%水素添加した水素添加ジエン系重合体。

ポリオレフィン(F)

*ポリオレフィンF-1

ポリエチレン(三菱油化社製)

*ポリオレフィンF-2

ポリプロピレン(チッソ化学社製)

実施例IV-1乃至IV-8および比較例IV-1乃至IV-6

40mm押出機を用いて温度280°Cで第9表に示す配合処方で混練してベレットを作製した。このベレットを射出成形機「IS-80A」(東芝社製)で成形温度280°Cで成形し、組成物IVとしての熱可塑性樹脂組成物の成形品を得た。そして当該熱可塑性樹脂組成物より試験片を作製し、これについて耐衝撃性、延性、耐熱性および耐薬品性を測定した。結果を第7表に示す。

(組成物IVの効果)

本発明に係る組成物IVである熱可塑性樹脂組成物は、水素添加重合体(A)による良好な光学的性質および低吸湿性を有しながら、更に優れた耐衝撃性および延性を有し、しかも一層優れた耐熱性および耐薬品性を有するものである。

<組成物V>

以下の重合体(A)、変性水素添加ジエン系重合体(G)および重合体(H)を用意した。

水素添加重合体(A)

上記の重合体A-1

変性水素添加ジエン系重合体(G)

*変性水素添加ジエン系重合体G-1乃至G-3

上記水素添加ジエン系重合体E-1乃至E-3の各々と、その100重量部に対して無水マレイン酸0.2重量部とを40mm押出機を用いて230°Cでベレット化して得られた変性水素添加ジエン系重合体。

重合体(H)

*重合体H-1

ナイロン-6「アミランCM1017」(東レ社製)

*重合体H-2

PBT(ポリプラスチック社製)

*重合体H-3

ポリプロピレン(チッソ化学社製、上記ポリオレフィンF-2と同一のもの)

実施例V-1乃至V-8および比較例V-1乃至V-4

40mm押出機を用いて温度280°Cで第8表に示す配合処

方で混練してペレットを作製した。このペレットを射出成形機「IS-80A」（東芝社製）で成形温度280℃で成形し、組成物Vとしての熱可塑性樹脂組成物の成形品を得た。そして当該熱可塑性樹脂組成物より試験片を作製し、これについて耐衝撃性、延性、耐熱性および耐薬品性を測定した。結果を第8表に示す。

*（組成物Vの効果）

本発明に係る組成物Vである熱可塑性樹脂組成物は、水素添加重合体（A）による良好な光学的性質および低吸湿性を有しながら、更に優れた耐衝撃性および延性を有し、しかも一層優れた耐熱性および耐薬品性を有するものである。

第 1 表

	水素添加重合体A		ゴム質重合体B		添 加 剤		アイゾット 衝撃強度 (Kg・cm/cm)	伸 び (%)
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)		
実施例 I-1	A-1	80	B-1	20			12	36
実施例 I-2	A-2	80	B-1	20			13	38
実施例 I-3	A-3	80	B-1	20			13	38
実施例 I-4	A-1	90	B-1	10			10	30
実施例 I-5	A-1	80	B-2	20			11	32
実施例 I-6	A-1	80	B-2	20	HMDA	1	12	34
実施例 I-7	A-1	80	B-3	20			13	36
実施例 I-8	A-1	80	B-4	20			14	38
実施例 I-9	A-1	80	B-5	20			14	40
実施例 I-10	A-1	80	B-6	20			12	30
実施例 I-11	A-1	80	B-7	20			12	30
実施例 I-12	A-1	80	B-8	20			11	28
実施例 I-13	A-1	80	B-9	20			13	32
実施例 I-14	A-1	50	B-9	50	HMDA	3	15	42
比較例 I-1	A-1	100	—	—			4	10
比較例 I-2	A-4	80	B-1	20			3	5

* HMDAはヘキサメチレンジアミンを示す。

第 2 表

	水素添加重合体 A		ゴム強化熱可塑性樹脂 (C)		アイゾット 衝撃強度 (Kg・cm/cm)	引張強度 (Kg/cm)	伸 び (%)
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)			
実施例 II-1	A-1	75	C-3	25	12	560	38
実施例 II-2	A-1	50	C-3	50	15	530	36
実施例 II-3	A-1	25	C-3	75	16	500	40
実施例 II-4	A-1	50	C-1	50	15	540	42
実施例 II-5	A-1	50	C-2	50	16	560	51
実施例 II-6	A-2	50	C-4	50	13	510	36
実施例 II-7	A-3	50	C-5	50	14	500	40
比較例 II-1	A-1	100	—	—	4	530	10
比較例 II-2	A-1	97	C-1	3	4	540	12
比較例 II-3	A-1	3	C-3	97	10	420	14
比較例 II-4	A-4	50	C-1	50	4	500	10

第 3-1 表

		未水素化ブロック重合体				
		D-1 -1	D-1 -2	D-1 -3	D-1 -4	D-1 -5
ブロック a	(重量%)	27.7	29.9	30.7	29.5	27.7
数平均分子量	($\times 10^4$)	4.3	4.0	3.1	1.8	3.8
スチレン含有量	(重量%)	100	100	100	100	100
ブロック b	(重量%)	50.3	61.9	51.5	52.5	72.3
数平均分子量	($\times 10^4$)	7.8	8.3	5.2	3.2	9.9
1,2-ビニル結合 含有量	(重量%)	53	52	39	51	52
ブロック c	(重量%)	22.0	8.2	17.8	18.0	0
数平均分子量	($\times 10^4$)	3.4	1.1	1.8	1.1	—
1,2-ビニル結合 含有量	(重量%)	12	15	12	13	—
ブロック共重合体の 数平均分子量	($\times 10^4$)	15.5	13.4	10.1	10.7	13.7
重量平均分子量 数平均分子量		1.1	1.2	1.1	1.4	1.1

第 3-2 表

		水素化ブロック重合体				
		D-1 -1	D-1 -2	D-1 -3	D-1 -4	D-1 -5
水素化率	ブタジエン ユニット (%)	96	97	99	96	97
	スチレン ユニット (%)	1 以下	1 以下	1 以下	1 以下	1 以下
DSC 分析	40~120 ℃の 結晶融点 (℃)	100	88	101	102	なし
	40~120 ℃の結晶 融解熱 (cal/g)	5.3	1.5	2.6	5.5	—
	ガラス転移温度 (℃)	-58	-58	-53	-56	-57
屈折率 n_D		1.505	1.508	1.509	1.508	1.504

第 4 表

		水素化ブロック重合体				
		D-2-1	D-2-2	D-2-3	D-2-4	D-2-5
マイクロ構造	全結合スチレン含有量 (重量%)	30	15	30	35	50
	ブロック(d)の結合スチレン含有量 (重量%)	10	5	10	20	10
	ブロック(e)中のブタジエン部分のビニル結合含有量 (重量%)	40	40	20	40	40
共重合体特性	水素化率 (%)	98	96	97	98	95
	数平均分子量 ($\times 10^4$)	15	17	15	18	18
	メルトフローレート (230°C, 5kg)	40	35	33	30	20
屈折率 n_D^{25}		1.509	1.485	1.507	1.515	1.543

第 5 表

	重合体 A		ゴム強化熱可塑性樹脂 (D-1)		アイゾット 衝撃強度 (Kg · cm/cm)	熱変形 温度 (°C)	伸 び (%)	全光線 透過率 (%)
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)				
実施例Ⅲ-1	A-1	80	D1-3	20	14	151	30	90
実施例Ⅲ-2	A-1	95	D1-3	5	7	160	18	93
実施例Ⅲ-3	A-1	50	D1-3	50	37	132	53	89
実施例Ⅲ-4	A-1	30	D1-3	70	60	120	68	88
実施例Ⅲ-5	A-2	80	D1-1	20	13	150	28	90
実施例Ⅲ-6	A-3	80	D1-2	20	16	149	35	92
実施例Ⅲ-7	A-1	80	D1-4	20	14	148	40	95
比較例Ⅲ-1	A-1	99	D1-3	1	1	166	5	96
比較例Ⅲ-2	A-1	5	D1-3	95	72	70	95	90
比較例Ⅲ-3	A-1	80	D1-5	20	4	150	10	78
比較例Ⅲ-4	A-4	80	D1-3	20	3	142	11	50

第 6 表

	重合体 A		ゴム強化熱可塑性樹脂 (D-2)		アイゾット 衝撃強度 (Kg・cm/cm)	熱変形 温度 (℃)	伸 び (%)	全光線 透過率 (%)
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)				
実施例Ⅲ-8	A-1	80	D2-1	20	24	150	40	85
実施例Ⅲ-9	A-1	95	D2-1	5	10	163	35	89
実施例Ⅲ-10	A-1	50	D2-1	50	40	133	43	84
実施例Ⅲ-11	A-1	30	D2-1	70	63	120	60	83
実施例Ⅲ-12	A-2	80	D2-2	20	77	150	38	86
実施例Ⅲ-13	A-3	80	D2-3	20	26	150	43	89
実施例Ⅲ-14	A-1	80	D2-4	20	24	149	42	90
比較例Ⅲ-5	A-1	99	D2-1	1	1	167	5	92
比較例Ⅲ-6	A-1	5	D2-1	95	68	72	70	84
比較例Ⅲ-7	A-1	80	D2-5	20	3	148	10	63
比較例Ⅲ-8	A-4	80	D2-1	20	2	145	10	47

第 7 表

	重合体 A-1 量 (部)	水素添加ジエン系		ポリオレフィン		アイゾット 衝撃強度 (Kg · cm/cm)	熱変形温度 (℃)	耐薬品性 (時間)	伸 び (%)
		種 類	量 (部)	種 類	量 (部)				
実施例IV-1	50	E-1	20	F-2	30	16	108	◎	45
実施例IV-2	15	E-1	5	F-2	80	10	95	◎	38
実施例IV-3	50	E-1	35	F-2	15	24	103	◎	51
実施例IV-4	70	E-1	20	F-2	10	18	123	◎	40
実施例IV-5	45	E-1	10	F-2	45	14	104	◎	38
実施例IV-6	50	E-2	20	F-2	30	15	107	◎	40
実施例IV-7	50	E-3	20	F-2	30	- 14	107	◎	37
実施例IV-8	50	E-3	20	F-1	30	16	103	◎	43
比較例IV-1	5	E-1	20	F-2	75	14	75	◎	35
比較例IV-2	95	E-1	2	F-2	3	4	150	1	10
比較例IV-3	50	-	-	F-2	50	1	121	◎	6
比較例IV-4	30	E-1	50	F-2	20	24	72	◎	29
比較例IV-5	8	E-1	2	F-2	90	2	68	◎	5
比較例IV-6	50	-	-	F-1	50	1	104	◎	3

第 8 表

	重合体 A-1 A-1	変性水素添加 ジェン系重合体 (G)		重 合 体 (H)		アイゾット 衝撃強度 (Kg・cm/cm)	熱変形温度 (℃)	耐薬品性 (時間)	伸 び (%)
		種 類	量 (部)	種 類	量 (部)				
実施例V-1	50	G-1	20	H-1	30	18	119	◎	48
実施例V-2	15	G-1	5	H-1	80	10	96	◎	28
実施例V-3	50	G-1	35	H-1	15	27	104	◎	35
実施例V-4	50	G-2	20	H-1	30	18	118	◎	40
実施例V-5	50	G-3	20	H-1	30	17	117	◎	43
実施例V-6	50	G-4	20	H-1	30	19	118	◎	41
実施例V-7	50	G-1	20	H-2	30	14	116	◎	40
実施例V-8	50	G-1	20	H-3	30	15	108	◎	43
比較例V-1	5	G-1	20	H-1	75	40	78	◎	53
比較例V-2	95	G-1	2	H-1	3	1	148	2	5
比較例V-3	50	—	—	H-1	50	1	118	◎	4
比較例V-4	50	—	—	H-2	50	1	115	◎	4

〔発明の効果〕

本発明に係る組成物I乃至組成物Vの熱可塑性樹脂組成物組成物は、そのいずれのものも、水素添加重合体(A)による良好な光学的性質、低吸湿性および優れた耐熱性を有しながら、優れた耐衝撃性および延性を有することができ、新しい成形材料としての展開が期待される。また、組成物IIIの熱可塑性樹脂組成物は、上記の特性の他に更に高い透明性と一段と優れた耐熱性を有す

るものであり、組成物IVおよび組成物Vの熱可塑性樹脂組成物は、上記の特性の他に更に優れた耐薬品性、一段と優れた耐熱性を有するものである。

このように優れた性質を有することから、本発明の熱可塑性樹脂組成物は自動車の外装内装部材および電気電子関連の各種部品、ハウジング、光学材料などに好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸ 識別記号
C 0 8 L 53:02)
(C 0 8 L 65/00
51:04)

F I

(72)発明者 山本 和彦
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内
(72)発明者 鈴木 義信
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内

(56)参考文献 特開 平2-102256 (J P, A)
特開 昭50-111200 (J P, A)
特開 昭62-209102 (J P, A)
特開 昭60-133043 (J P, A)
特開 平1-240517 (J P, A)
特開 平2-276816 (J P, A)
特公 昭57-3701 (J P, B 2)
特公 平8-26124 (J P, B 2)
特表 昭63-503549 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁸, D B名)

C08L 65/00 - 65/04
C08L 21/00 - 21/02
C08L 53/00 - 53/02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.